

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Verfahren zur Herstellung von p-dotierten Schichten insbesondere in II-VI-Halble

Patent number: DE4232504
Publication date: 1994-03-31
Inventor: HEIME KLAUS PROF DR RER NAT (DE); HEUKEN MICHAEL DR ING (DE)
Applicant: AIXTRON GMBH (DE)
Classification:
- international: H01L21/365; H01L21/205; H01L33/00; H01S3/19
- european: H01L21/365; H01L33/00C4C3; H01S5/30P
Application number: DE19924232504 19920928
Priority number(s): DE19924232504 19920928

Also published as:



WO940835

Abstract of DE4232504

Described is a method of producing p-doped layers, particularly in II-VI semiconductors, wherein the p-doped layer is produced in a CDV process using plasma activation of nitrogen-containing gases.

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Off nlegungsschrift**
10 **DE 42 32 504 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
H 01 L 21/365
H 01 L 21/205
// H 01 L 33/00, H 01 S
3/19

21 Aktenzeichen: P 42 32 504.8
22 Anmeldetag: 28. 9. 92
43 Offenlegungstag: 31. 3. 94

DE 42 32 504 A 1

71 Anmelder:
Aixtron GmbH, 52072 Aachen, DE

74 Vertreter:
Münich, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80689
München; Steinmann, O., Dr., Rechtsanwalt, 8000
München

72 Erfinder:
Heime, Klaus, Prof. Dr.rer.nat., 5100 Aachen, DE;
Heuken, Michael, Dr.-Ing., 5100 Aachen, DE

54 Verfahren zur Herstellung von p-dotierten Schichten insbesondere in II-VI-Halbleitern

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von p-dotierten Schichten insbesondere in II-VI-Halbleitern, bei dem die p-dotierte Schicht in einem CVD-Schritt mittels Plasmaanregung von stickstoffhaltigen Gasen hergestellt wird.

DE 42 32 504 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 013/308

5/39

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von p-dotierten Schichten insbesondere in II—VI-Halbleitern.

In einer Reihe von Anwendungsgebieten wäre es von Vorteil, Halbleiterdioden einsetzen zu können, die blaues Licht emittieren:

Beispielsweise würde die Verwendung von Halbleiterdioden, die Licht im "blauen Bereich" emittieren, die Speicherdichte von CD-Platten ca. um den Faktor 4 erhöhen. Weiterhin könnten Halbleiterdioden, die blaues Licht emittieren, beim Schreiben auf beschreibbare/löschbare optische Speichermedien Anwendung finden.

Für die Herstellung von Leuchtdioden, die blaues Licht emittieren, sind beispielsweise die II—VI-Halbleiter ZnSe und ZnS mit einem Bandabstand von 2,67 eV bzw. 3,66 eV bei Raumtemperatur sowie ternäre Halbleiter, wie z. B. ZnSSe, geeignet. Derartige Halbleiter benötigen p-dotierte Schichten.

Darüberhinaus ist auch die Verbesserung von GaAs-basierenden optoelektronischen Schaltungen (OEIC) u. a. durch p-dotierte ZnSe-Schichten möglich, die beispielsweise als "current blocking layer" für Laser oder als Wellenleiter dienen. Auch die ersten bislang als Demonstrationsmodelle vorgeführten optische Schalter "SEED" (self electro optic effect devices) benötigen eine p-Dotierung.

Die p-Dotierung insbesondere von ZnSe, aber auch von anderen Zink enthaltenden Schichten, stört bei der großtechnischen Realisierung noch auf Schwierigkeiten:

Die p-Dotierung von ZnSe kann durch den Einbau von Atomen der Gruppe I, wie Li oder Na auf einen Zn-Platz oder durch den Einbau von Atomen der Gruppe V, wie N, P oder As auf einen Se-Platz erfolgen.

In einigen zusammenfassenden Arbeiten und kritischen Beiträgen werden die bis heute erzielten Ergebnisse durchaus noch konträr diskutiert:

Hierzu wird auf G.F. Neumark "Electrical properties of twinned ZnSe: p-type conductivity and chaos" Material Science Forum Vol. 38—41 (1989) 513—518, G.F. Neumark "Achievement of low resistivity p-type ZnSe and the role of twinning" J. Appl. Phys. 65 (12) (1989) 4859, oder auf H. Kukimoto "Conductivity control of ZnSe-grown by MOVPE and its application for blue electroluminescence" J. of Crystal Growth 101 (1990) 953 verwiesen.

Ferner ist über einige Dotierungsversuche mit Lithium berichtet worden, so z. B. von A. Yahata, H. Mitsuhashi, K. Hirahava "Confirmation of p-type conduction in Li-doped ZnSe layers grown on GaAs-substrates" Jap. J. of Appl. Phys. 29 (1) (1990) L 4, von T. Yodo, K. Veda, K. Morio, K. Yamashita, S. Tanaka "Photoluminescence study of Li- and Na-implanted ZnSe epitaxial layers grown by atmospheric pressure metalorganic vapor-phase epitaxy", J. Appl. Phys. 68 (7) (1990) 3212 oder von H. Cheng, J.M. De Puydt, J.E. Potts, T.L. Smith "Growth of p-type ZnSe: Li by molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett. 52 (2) (1988) 147.

Die optischen Messungen zeigen auch Akzeptorniveaus; dagegen sind hohe freie Löcherkonzentrationen größer als $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und niedrige Widerstände nicht gefunden worden. Der Diffusionskoeffizient von Lithium in ZnSe ist sehr groß, wobei Elektromigration beobachtet wird, so daß eine Anwendung in Bauelementen nicht erfolgversprechend erscheint. Hierzu wird auf M.A. Haase, J.M. De Puydt, H. Cheng, J.E. Potts "Elec-

tromigration in p-type ZnSe:Li" Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1173 verwiesen.

Obwohl Natrium eine Aktivierungsenergie von 124 meV in ZnSe besitzt, wird keine für Bauelemente brauchbare Leitfähigkeit beobachtet, d. h. das Na-dotierte ZnSe bleibt hochohmig, wie von T. Yodo, K. Veda, K. Morio, K. Yamashita, S. Tanaka "Photoluminescence study of Li- and Na-implanted ZnSe epitaxial layers grown by atmospheric pressure metalorganic vapor-phase epitaxy", J. Appl. Phys. 68 (7) (1990) 3212 oder von W. Stutius "Growth and doping of ZnSe and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ by organometallic chemical vapor deposition" J. of Crystal Growth 59 (1982) 1 berichtet worden ist.

Ebenso ergibt die Dotierung von ZnSe mit Phosphor und Arsen meist hochohmige Schichten durch die Generation von tiefen Störstellen. Hierzu wird auf H. Kukimoto "Conductivity control of ZnSe-grown by MOVPE and its application for blue electroluminescence" J. of Crystal Growth 101 (1990) 953 oder auf W. Stutius "Growth and doping of ZnSe and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ by organometallic chemical vapor deposition" J. of Crystal Growth 59 (1982) 1 verwiesen.

Dagegen erscheint die Dotierung von ZnSe mit Stickstoff sinnvoll:

Die Schichtstruktur der im September 1991 erstmals von M.A. Haase, J. Quim, J.M. De Puydt, H. Cheng in Appl. Phys. Lett. 59 (11) (1991), 1272 publizierten blaugrünen Laserdiode besitzt ebenfalls eine Stickstoffdotierung. Die Realisierung dieser Laserstruktur, die bei 490 nm Licht emittiert, wurde erst durch die Einführung der Stickstoffdotierung mit einer Plasmaanregung in den MBE-Prozeß möglich.

Bei der vorstehend genannten Arbeit sind Dotierungen N_A-N_D zwischen $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und spezifische Widerstände von 0,75 Ohm cm erzielt worden. Ergänzend wird auf R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Rouleau "P-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth" Appl. Phys. Lett. 57 (20) (1990) 2127 verwiesen.

Auch mit dem MOVPE-Verfahren sind sehr früh Versuche zur Stickstoffdotierung durchgeführt worden; hierzu wird auf W. Stutius "Nitrogen as shallow acceptor by organometallic chemical vapor deposition" in Appl. Phys. Lett. 40 (3) (1982) oder auf A. Ohki, M. Shibata, K. Ando, A. Katsui "Nitrogen-doped p-type ZnSe films grown by MOVPE" J. of Crystal Growth 93 (1988) 692 verwiesen.

Geringere Widerstände als 10^2 Ohm cm sind jedoch nicht erzielt worden. Grund dafür ist die Selbstkompensation durch tiefe Störstellen. Theoretische Berechnungen zeigen, daß in einer ZnSSe/ZnSe-Mehrlagenstruktur die Aktivierung von Stickstoff um den Faktor 4—5 verbessert werden kann (S.Y. Ren, J.D. Dow, S. Klemm "Strainassisted p-type doping of II—VI semiconductors" J. Appl. Phys. 66 (5) (1989) 2065 oder I. Suemune "Doping in a superlattice structure: improved hole activation in wide-gape II—VI materials" J. Appl. Phys. 67 (5) (1990) 2364). Erste Verbesserungen wurden experimentell in MOVPE-Strukturen nachgewiesen, wie in I. Suemune, H. Masato, K. Nakanishi, Y. Kuroda, M. Yamanishi "Doping of nitrogen in ZnSe films: improved doping properties in ZnSe/ZnSSe periodic layered structures grown on GaAs by MOVPE" J. Crystal Growth 107 (1991) 679 berichtet worden ist.

Obwohl — wie vorstehend dargelegt worden ist — die verschiedensten Verfahren zur p-Dotierung insbesondere von II—VI-Halbleitern untersucht worden sind, kann keines der Verfahren in der Praxis befriedigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von p-dotierten Schichten insbesondere in II-VI-Halbleitern anzugeben, das eine schnelle und sichere und insbesondere reproduzierbare Herstellung von p-dotierten Schichten erlaubt.

Eine erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist im Anspruch 1 angegeben. Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Erfindungsgemäß wird die p-dotierte Schicht in einem CVD-Schritt mittels Plasmaanregung von stickstoffhaltigen Gasen hergestellt. Bevorzugt wird der CVD-Prozeß in Stickstoff-Trägergas durchgeführt, wobei entweder ein Plasma im Stickstoff selbst gezündet wird oder weitere stickstoffhaltige Verbindungen zusätzlich injiziert werden, die dann durch ein Plasma angeregt werden (Anspruch 2).

Der Dotierungsmechanismus funktioniert wie folgt: Durch Plasmaanregung werden stickstoffhaltige Gase zerlegt und angeregte Stickstoffradikale generiert. Diese Stickstoffradikale werden an der Oberfläche des wachsenden Halbleiters eingebaut und führen zur Dotierung mit entsprechend hoher Aktivierung.

Insbesondere können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren II/VI-Halbleiter, wie ZnSe, ZnS oder ternäre Zink enthaltende halbleitende Verbindungen dotiert werden.

Dabei ist es bevorzugt, wenn N_2 , N_2H_4 , NH_3 und andere stickstoffhaltige Verbindungen als Ausgangsmaterialien verwendet werden (Anspruch 5).

Der erfindungsgemäße Grundgedanke ist universell anwendbar: so kann die Plasmadotierung in MO, MBE oder MOCBE-Verfahren erfolgen. Weiterhin können das Niveau der Plasmadotierung durch Veränderung der Temperatur und/oder des VI/II-Verhältnisses sowie die Plasma-Energie zur Beeinflussung der Höhe des Dotierungsniveaus variiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von p-dotierten Schichten insbesondere in II-VI-Halbleitern, bei dem die p-dotierte Schicht in einem CVD-Schritt mittels Plasmaanregung von stickstoffhaltigen Gasen hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der CVD-Prozeß in Stickstoff-Trägergas durchgeführt, wobei entweder ein Plasma im Stickstoff selbst gezündet wird oder weitere stickstoffhaltige Verbindungen zusätzlich injiziert werden, die dann durch ein Plasma angeregt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß II/VI-Halbleiter dotiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ZnSe, ZnS oder ternäre Zink enthaltende halbleitende Verbindungen dotiert werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß N_2 , N_2H_4 , NH_3 und andere stickstoffhaltige Verbindungen als Ausgangsmaterialien verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmadotierung in MO, MBE oder MOCBE-Verfahren erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Niveau der Plasmadotierung durch Veränderung der Temperatur und/oder des VI/II-Verhältnisses variiert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet, daß die Plasma-Energie zur Beeinflussung der Höhe des Dotierungsniveaus variiert wird.

- Leerseite -